

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月
Date of Application: JAN 04 2002
2000年 4月 14日

出願番号
Application Number: 特願 2000-113776

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社



RECEIVED

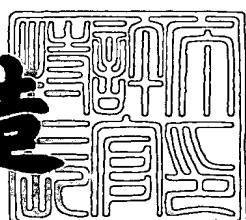
JAN - 8 2002

TC 2800 MAIL ROOM

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特 2000-3081187

【書類名】 特許願
【整理番号】 2022020132
【提出日】 平成12年 4月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/00
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】 野中 誠治
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
【氏名】 嶋田 幹也
【特許出願人】
【識別番号】 000005821
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100097445
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
【識別番号】 100103355
【弁理士】
【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
【識別番号】 100109667
【弁理士】
【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極金属材料の製造方法、及び電極金属材料を用いたキャパシタの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含む弁金属材料からなるカーボン含有金属材料である電極金属材料を製造する方法であって、その方法が、弁金属材料の表面上にカーボンを含むペーストを適用することによりカーボンを分散させる分散過程と、分散させたカーボンに加圧することによって、弁金属材料表面中にカーボン粒を圧入させて、カーボン含有金属材料とするカーボン埋め込み過程を含むことを特徴とする電極金属材料の製造方法。

【請求項2】 上記カーボンを含むペーストがカーボンだけを溶剤に混合したものであり、バインダその他を含まないことを特徴とする請求項1に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項3】 上記カーボンを分散させる分散過程が、ペースト塗膜を乾燥固化する過程を含むことを特徴とする請求項1に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項4】 上記弁金属材料が粗面化処理してあることを特徴とする請求項1に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項5】 上記粗面化処理が電解エッチングであることを特徴とする請求項4に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項6】 上記粗面化処理が化学エッチングであることを特徴とする請求項4に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項7】 上記粗面化処理がブラスト処理であることを特徴とする請求項4に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項8】 上記カーボン埋め込み過程が、金型によりカーボン粒を圧入するプレス法を利用する請求項1に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項9】 上記カーボン埋め込み過程が、ローラによりカーボン粒を圧入する転動法を利用する請求項1に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項10】 前記ローラがエンボス加工を施したローラであることを特徴とする請求項9に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項11】 方法が、さらに、前記カーボン含有金属材料を粗面化する過程を含むことを特徴とする請求項1ないし10に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項12】 方法が、カーボン含有金属材料を、さらに、酸性水溶液中で電解エッティングすることにより該表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求項1ないし10に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項13】 方法が、さらに、カーボン含有金属材料を、ブラスト処理を行うことにより表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求項1ないし10に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項14】 方法が、カーボン粒露出過程の後に、さらに、カーボン含有金属材料の金属性表面に不動態皮膜を形成する過程を含む請求項12ないし13に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項15】 上記不動態皮膜を形成する過程が、空気中で熱処理を行うことであることを特徴とする請求項14に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項16】 上記熱処理の温度が、300～620℃の範囲であることを特徴とする請求項15に記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項17】 弁金属材料が、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウム、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、パラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれた何れか一種であることを特徴とする請求項1ないし10何れかに記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項18】 カーボン粒が、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボンから成ることを特徴とする請求項1ないし10何れかに記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項19】 前記カーボン粒が、活性炭から成ることを特徴とする請求項1ないし10何れかに記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項20】 前記カーボン粒が、0.01～50μmの粒径を有することを特徴とする請求項1ないし10記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項21】 前記カーボン粒が、粒状、顆粒状、纖維状のうちの1つの形状を有することを特徴とする請求項1ないし10記載の電極金属材料の製造方法。

【請求項22】 弁金属材料の表面上に形成された活性炭素層から成る一対の電気二重層電極と、両電気二重層電極を分離するセパレータと、電解液とからなる電気二重層キャパシタの製造方法であって、該方法が、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含み且つ表面に露出するカーボン含有金属材料を形成する過程と、前記カーボン含有金属材料の表面に活性炭を含むペーストを適用する過程と、前記ペーストの塗膜を乾燥固化して、電気二重層電極とする過程とを含むことを特徴とするキャパシタの製造方法。

【請求項23】 該方法が、炭素粒子を含むカーボン含有金属材料を形成する過程後に、さらに、該金属材料に酸水溶液中で電解エッチングをしてカーボン粒子を金属材料の表面上に露出させる過程を含む請求項22に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項24】 電極金属材料の表面に形成した活性炭素層を有する一対の電気二重層電極が、一対の活性炭素層同士をセパレータを介して重積して容器に収容され、各電極金属材料が、互いに絶縁的に接合された容器の対応金属底部に接続されて成るボタン型電気二重層キャパシタの製造方法であって、該方法が、電極金属材料として、弁金属材料の少なくとも表面内に多数のカーボン粒を含み且つ該表面に露出するカーボン含有金属材料を形成する過程と、弁金属材料の表面に活性炭素層を適用して、電気二重層電極とする過程とを含むことを特徴とするキャパシタの製造方法。

【請求項25】 上記の方法は、予め上記弁金属材料が上記容器の金属底部にクラッドされて一体化する過程を含む請求項24に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項26】 表面に誘電体絶縁皮膜を備えた弁金属材料の陽極と、弁金属材料から成る陰極とが、非水系電解液中で、対面して配置される電解キャパシタの製造方法であって、該方法が、弁金属材料の少なくとも表面に多数のカーボン粒を含み且つ該表面から露出するカーボン含有金属材料を形成する過程を含み、

該カーボン含有金属材料を陰極用の電極金属材料とすることを特徴とするキャパシタの製造方法。

【請求項27】 カーボン含有金属材料を形成する過程が、弁金属材料の表面上にカーボンを含むペーストを適用することによりカーボンを分散させる過程と、分散させたカーボンに加圧することによって、弁金属材料表面中にカーボン粒を圧入させて、カーボン含有金属材料とするカーボン埋め込み過程を含むことを特徴とする請求項22、24又は26のいずれかに記載のキャパシタの製造方法。

【請求項28】 上記カーボンを含むペーストがカーボンだけを溶剤に混合したものであり、バインダその他を含まないことを特徴とする請求項22、24又は26のいずれかに記載のキャパシタの製造方法。

【請求項29】 上記カーボンを分散させる過程がペースト塗膜を乾燥固化する過程を含むことを特徴とする請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項30】 上記弁金属材料が粗面化処理してあることを特徴とする請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項31】 上記粗面化処理が電解エッチングであることを特徴とする請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項32】 上記粗面化処理が化学エッチングであることを特徴とする請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項33】 上記粗面化処理がプラスト処理であることを特徴とする請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項34】 上記カーボン埋め込み過程が、金型によりカーボン粒を圧入するプレス法を利用する請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項35】 上記カーボン埋め込み過程が、ローラによりカーボン粒を圧入する転動法を利用する請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項36】 前記ローラがエンボス加工を施したローラであることを特徴とする請求項35に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項37】 上記カーボン埋め込み過程が、上記弁金属材料が上記容器の金属底部にクラッドされて一体化する行程で実施されることを特徴とする請求項

25に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項38】 方法が、さらに、前記カーボン含有金属材料を粗面化する過程を含むことを特徴とする請求項27に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項39】 方法が、カーボン含有金属材料を、酸性水溶液中で電解エッティングすることにより該表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求項38に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項40】 方法が、カーボン含有金属材料を、ブラスト処理を行うことにより表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求項38に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項41】 方法が、カーボン粒露出過程の後に、さらに、カーボン含有金属材料の金属性表面に不動態皮膜を形成する過程を含む請求項38に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項42】 上記不動態皮膜を形成する過程が、空気中で熱処理を行うことであることを特徴とする請求項41に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項43】 上記熱処理温度が、300～620℃の範囲であることを特徴とする請求項42に記載のキャパシタの製造方法。

【請求項44】 弁金属材料が、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウム、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、パラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれた何れか一種であることを特徴とする請求項22、24又は26のいずれかに記載のキャパシタの製造方法。

【請求項45】 カーボン粒が、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボンから成ることを特徴とする請求項22、24又は26のいずれかに記載のキャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電池やキャパシタなど、電解液と接触的に使用される電気部品用

の電極金属材料、及びこの電極金属材料を用いたキャパシタの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電解液と接触して使用される電気部品においては、例えば、現在、電気二重層キャパシタや電解コンデンサがある。電気二重層キャパシタは、3V程度までの充電が可能な大容量キャパシタとして、マイクロコンピュータ、メモリ素子、タイマーなどに使用されているバックアップ用電源としての利用がある。

【0003】

電気二重層キャパシタは、一般には、一対の分極性電極、ないし二重層電極、が絶縁性セパレータを介して対面されて配置され、電極間には電解液が含浸されている。電極は、支持体と集電体を兼ねた弁金属の電極金属材料の表面に活性炭層を形成することによって構成されている。

【0004】

電気二重層キャパシタには、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒にテトラエチルアンモニウム塩などの電解質を添加した有機溶液系の電解液を用いたものがある。従来の有機溶液系の電解液を利用した電気二重層キャパシタの例については、容器内に一対の電気二重層電極が捲回されて容器に収容される型と、一対の電気二重層電極が積層される型とがあり、何れも米国特許U.S.P.5150283号に開示されている。

【0005】

捲回型においては、図7において、電極金属材料1には、厚さ20~50μmのエッティングされたアルミニウム箔が用いられ、また、電気二重層電極3については、活性炭粉末に所望の結合剤及び導電剤を混合した混合粉末からペーストが得られ、ペーストから上記金属箔上に塗膜が成形されて、活性炭を主成分とした活性炭素層30(即ち、分極性電極)が用いられる。

【0006】

一対の電気二重層電極3、3には、電極金属材料1にはそれぞれリード6が取り付けられ、これらの電極3、3はセパレータ5を介して対面するように捲回さ

れる。電気二重層電極は、電解液の中で真空引きにより電解液を活性炭素層30とセパレータ5とに含浸させ、アルミニウムケース70に挿入し、パッキン8を用いて開口部7がシールされている。

【0007】

この電気二重層キャパシタは、電解液には、例えば、有機溶媒としてプロピレンカーボネートと、また、電解質には、テトラエチルアンモニウム塩とが利用されてきた。

【0008】

さらに、ボタン型の電気二重層キャパシタは、図9及び図10に概要を示すが、弁金属材料のディスク状シート1には、活性炭素層30が接合されて、一対の二重層電極3が形成され、絶縁性のセパレータ5を介して対面するように配置され、2つ合わせの金属容器内に収容される。2つの二重層電極は、それぞれの弁金属材料シートが、金属容器の下底部60と上蓋部61との内面側に接合され、下底部と上蓋部は、その周縁部で、絶縁性のリングパッキン69により水密的に互いに接合され、容器内は、非水性の電解液が、二重層電極及び活性炭素層に充足するように充填されている。非水性の電解液は、例えば、上記と同様に、プロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムパークロレイトを添加した溶液が利用されている。

【0009】

非水性の電解液を使用するキャパシタには、電解キャパシタが知られている。陽極は、弁金属の箔の化成処理により誘電体皮膜が形成され、陰極側は、弁金属の箔がそのまま使用されて、通常、両電極が対面状態で、コイル状に捲回され、電解液の共存下で、容器中に密閉されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

以上のような従来の電気二重層キャパシタでは、分極性電極を膜形成する弁金属のシートないし箔には、取り扱い中に、電極構造を構成する弁金属材料固有の自然酸化被膜が存在することになり、これを利用して電極構造を構成すると、模式的に示す図6の如く、薄い絶縁性の酸化皮膜4が弁金属材料であるアルミニウ

ム箔10と活性炭素層（分極性電極）30との界面に形成されていることが多かった。

【0011】

また、上記の非水系電解液は、わずかであるが、水分と酸素を含むもので、キャパシタの使用中に、電極構造を構成する弁金属材料が電解液中の水分と反応して、金属の表面が酸化されていた。このため、この種の金属を用いた電気二重層キャパシタは、長期に使用すると、次第に等価直列抵抗（E S R）、即ち、電源の内部抵抗が大きくなり、また、静電容量も小さくなることがあった。

【0012】

このような電極の金属部の酸化による問題は、上記のボタン型の電気二重層キャパシタにおいても同様に生じていた。

【0013】

さらに、非水系電解液を使用する電解キャパシタは、陽極にはアルミニウムなどの弁金属上に陽極酸化により形成された誘電体絶縁層を備え、電解液と直接接觸する陰極にもアルミニウムなどの弁金属を使用されるが、この場合には、陰極である金属の表面に、電解液中の水分に起因する酸化により酸化皮膜を生じ、これによるキャパシタの内部抵抗の上昇という同様の問題を生じていた。

【0014】

本発明の目的は、以上の問題に鑑み、キャパシタ内で非水系電解液と接觸状態で使用される電極を構成し得て、且つ、キャパシタの内部抵抗の小さくし得る弁金属材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

本発明の別の目的は、非水系電解液と接觸状態で使用される電極を構成して、上記のようなキャパシタの内部抵抗を小さくし得る弁金属材料の製造方法を提供するものである。

【0016】

本発明の別の目的は、非水系電解液と接觸状態で使用される電極を構成する金属材料に関連した抵抗変化を抑制して、内部抵抗を小さくし得るキャパシタの製造方法を提供するものである。

【0017】

本発明の更なる目的は、非水系電解液と接触状態で使用される電極を構成する電極金属材料に関連した抵抗変化を抑制して、内部抵抗を小さくし得るキャパシタを製造する方法を提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明の電極金属材料は、表面にカーボン粒子を含有した弁金属材料から形成され、電極を構成する。カーボン含有金属材料のカーボン粒子が、電極金属材料とこれに接触すべき導電体（電解液も含む）との電気的接続を確保する。

【0019】

カーボン含有金属材料は、詳しくは、弁金属材料と、弁金属材料の表面内に固定され且つ表面に露出する多数のカーボン粒とから成る。本発明は、特に、カーボン粒を弁金属材料の表面上に露出するように、わずかに突出させ、接触すべき導電体との導電性と接着性を高める。

【0020】

本発明の電極金属材料は、非水系電解液と接触的に使用される電極構造に使用される。このようなカーボン含有弁金属材料は、それ自体が、電解液に接触する電極であってもよいし、また、カーボン含有弁金属材料の表面上に皮膜されて形成された活性炭素層、即ち、分極性電極を有してもよい。前者は、電解キャパシタの陰極に対応して、後者は電気二重層キャパシタの二重層電極に相当する。

【0021】

カーボン含有金属材料は、電解キャパシタ内では、表面内に露出するカーボン粒子が、電解液に直接接触して、金属材料と電解液との導電性を確保する。カーボン含有弁金属材料は、電気二重層キャパシタ内では、その表面内に露出するカーボン粒子が、活性炭素層に直接接触することを可能にして、金属材料と活性炭素層との導電性を確保する。何れの場合も、カーボン含有弁金属材料は、電解液に接触して、その金属性表面が、電解液中の含有水分などにより酸化されても、上記の導電性に変化がほとんど生じない。

【0022】

詳しく述べては、本発明の弁金属材料は、該多数のカーボン粒が弁金属材料の表面上に突出するように表面内に固結されたものが採用される。このために、弁金属材料の表面が、カーボン粒子が突出する程度に削除されたものが好ましい。これにより、弁金属材料の表面上の凹凸形状が、活性炭素層との導電性を確保し、同時に、活性炭素層との接着力を強化する。

【0023】

更に、詳しく述べては、弁金属材料の該金属表面は不動態皮膜により被覆されて、これにより、弁金属材料の金属性表面は導電性を失うが、安定して電解液と接触による酸化を防止し、且つ、炭素粒子による安定した導電性を長期にわたり確保することができる。

【0024】

本発明の弁金属材料は、シートに成形され得る。ここに、シートの語は、プレート、シート、フィルム及び箔を含むものとする。弁金属材料は、所望形状の薄肉の他の成形品も利用される。

【0025】

シートその他の成形品は、その少なくとも片面にカーボン粒子を含有する。成形品の両面にカーボン粒子を含有してもよい。

【0026】

本発明の電極用の弁金属材料は、金属表面に多数のカーボン粒子を圧入することにより達成される。カーボン粒子の圧入には、金型によるプレス又はローラによるローリングが採用される。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明の電極用の弁金属材料は、上述のように、弁金属材料の表面上にカーボン粒子を含有させたものであるが、弁金属には、表面の不動態を形成する金属から選ばれ、例えば、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウムなどの金属が利用できる。また、これらの元素を含んで弁作用を生じる合金、例えば、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、パラジウムとアンチモンとを含むチタン

系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれる。最も好ましいのは、アルミニウム、特に、高純度アルミニウムである。

【0028】

電極金属材料は、所望厚みの成形体、例えば、シートに成形されている。シートの厚みは、キャパシタの種類により、また電極の種類に依存するが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ 5 mm の範囲が採用される。一般に捲回型の電気二重層キャパシタと電解キャパシタには、可撓性と捲回数の確保のために厚み $50\sim500\text{ }\mu\text{m}$ の金属箔が好ましく利用される。他方、ボタン型など、電気二重層キャパシタにおいては、弁金属材料は、それが容器の壁部、底部などの一部を兼ねるときは、これらの強度を確保するために、厚みを大きくして、例えば、 $0.50\sim3.0\text{ mm}$ 程度の厚みを有するのが好ましい。

【0029】

尤も、強度を確保する基材金属プレートに上記の薄い弁金属がクラッドされ、カーボン粒子がクラッド弁金属に含有されてもよい。このような基材金属には、耐食性の大きい金属又は合金、例えば、ニッケル、ステンレス鋼が利用できる。

【0030】

他方のカーボン粒子は、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボンの粒子が利用される。カーボンブラックには、一例として、アセチレンブラックが利用できる。さらに、カーボン粒子は、活性炭の粒子でもよい。

【0031】

カーボン粒は、 $0.01\sim50\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有することが望ましく、特に、 $0.1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がよい。カーボン粒には、また、粒状、顆粒状、纖維状のうちの1つの形状を有することができる。纖維状カーボン粒は、上記の $0.1\sim50\text{ }\mu\text{m}$ の粒径とは、纖維長を言うものとする。

【0032】

カーボン粒子の含有量は、弁金属材料の表面全体に占めるカーボンの面積占有率で、 $0.01\sim90\%$ であるのが適当である。カーボンの占有率が 0.01% 未満では、十分に表面での接触抵抗を下げるとは困難かも知れない。カーボンの占有率は高いほうが好ましいが、カーボンの占有率 90% を超えると、圧入法

で弁金属表面に圧入されたカーボン粒子を安定に担持するのが困難になる。

【0033】

前記弁金属材料は、粗い表面であるのが好ましい。特に、金属の表面よりわずかに、カーボン粒が突出されているのが好ましい。カーボン粒子の突出は、酸性水溶液中で電解エッチングすることにより得られる。多数のカーボン粒の露出は、電気二重層電極構成のための活性炭層の接触頻度を高めることができ、さらに、アンカー効果により活性炭層を強固に定着することができる。

【0034】

図1には、シート状の弁金属材料10の片面にほぼ粒状のカーボン粒子2が圧入されたカーボン圧入金属材料1を示している。この図は、カーボン粒子2は、金属材料の表面に一部が埋め込まれ、残りが突出している例を模式的に示している。

【0035】

図2は、同様の図であるが、カーボン粒子2は、潰されて、全部が金属材料の表面に埋められている状態を観念的に示している。カーボン圧入金属材料1は、しかしながら、カーボン粒子の表面が、金属材料の表面に露出していて、導電性の確保に利用できる。このような状態は、比較的軟質のカーボン粒子を強く押圧した場合に生じる。

【0036】

図3は、上記の図2に示すカーボン圧入金属材料1を、電解エッチングにより金属性表面11を削除して、結果として、カーボン粒子を突出させたことを示している。図4は、弁金属材料のシートの両面に圧入したカーボン粒子をエッチング処理により突出して形成させたことを示している。

【0037】

さらに、粗い表面は、カーボン含有金属材料の表面全体がブラストされた表面でもよい。ブラストは、弁金属材料の直接の粗面化と、カーボン粒子の露出を実現することができ、活性炭層を強固に定着し、接触抵抗を低下させる。

【0038】

カーボン含有金属材料は、その金属材料の表面（例えば、図3と図4の金属性

表面11、参照)に不動態皮膜が形成されているのが好ましい。不動態は、電極としての使用中に、電解液中の水分が存在しても、弁金属材料の表面の酸化ないし腐食を防止し、カーボン粒子の存在による導電性には影響を与えることなく、電極の一層の安定化を図ることができる。

【0039】

不動態は、そのキャパシタの使用電圧に耐える厚みがあればよく、例えば、定格2.5~3.5Vの電気二重層キャパシタでは、3~5Vの耐圧に対応する皮膜厚みでよい。この場合、弁金属材料は、40Å以上の不動態厚みが備えられる。

【0040】

不動対皮膜は、弁金属を空气中で熱処理する事によって生じる。熱処理温度は300~620°Cの範囲が好ましい。300°C以下では、安定したな不動態皮膜を生じさせることが出来ない。また、620°Cを越えると、弁金属が溶融してしまう。

【0041】

多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含む弁金属材料からなる電極金属材料は、表面を粗面化された弁金属材料の表面上にカーボンを含むペーストを適用することによりカーボンを分散させる過程と、分散させたカーボンに加圧することによって、弁金属材料表面中にカーボン粒を圧入させることにより得られる。

【0042】

表面が粗面化してある弁金属材料は、カーボンペーストを十分に分散保持することが可能である。カーボンペーストにはバインダ等が混合されていないため、表面が粗面化されていない弁金属上では、十分な分散が行われにくい。

【0043】

上記カーボンペーストは、カーボンだけを溶剤に混合させたものが望ましく、バインダ等が混入してあると、カーボン含有金属材料に不純物が混入することになるので好ましくない。

【0044】

上記カーボン粒含有過程は、弁金属材料の表面上にカーボン粒を圧入する金型

によるプレス法によることもできる。金型は、硬質な平板などでもよい。

【0045】

また、上記カーボン粒含有過程が、弁金属材料の表面上にカーボン粒を圧入するローラによる転動法によることもできる。両方法のいずれでも、カーボン粒子は、弁金属材料の表面上に圧入されて、固定されることができる。

【0046】

ローラにはエンボス加工が施されてあっても良い。所定のエンボス加工を施したローラを用いることにより、カーボン圧入工程において、所定の粗面化処理を同時に行なうことが可能になる。

【0047】

この第2の方法において、所望厚みの弁金属材料のシートの表面にカーボン粒子の圧入が成される。上記カーボン粒含有過程は、金属材料表面上に垂直方向に $0.5 \sim 10000 \text{ kg/cm}^2$ の面圧を加えることによって、実施できる。この圧力は、弁金属の表面での硬さ、カーボン粒子の硬さに依存して決められる。

【0048】

また、このカーボン粒含有過程が、弁金属のブランクから所望形状の成形品にプレス又は段造の成形加工する過程を兼ねてもよい。

【0049】

本発明の製造方法は、カーボン粒圧入過程の後に、さらに、前記弁金属表面を粗面化されるのが好ましい。

【0050】

そのために、望ましくは、製造方法は、カーボン粒含有過程の後に、酸性水溶液中で電解エッティングすることにより該表面にカーボン粒を露出させる過程を含む。この処理により、表面上に露出していたカーボン粒子は、表面から突出して且つ、粗面化し、さらに、表面下にわずかに埋没していた炭素粒子を表面上に露出させることができる。多数のカーボン粒の露出は、電気二重層電極構成のための活性炭層の接触頻度を高めかつ、アンカー効果により活性炭層を強固に定着することができる。

【0051】

製造方法が、カーボン粒含有過程の後に、更に、プラスト処理を行うことにより表面にカーボン粒子を露出させる過程を含む。この方法においても、プラストによる直接の粗面化と、カーボン粒子の露出を実現することができる。

【0052】

製造方法は、上記のカーボン粒露出過程の後に、金属材料の金属性表面に不動態皮膜を形成する過程を含むのが好ましい。皮膜の形成は、カーボン含有金属材料を酸化性雰囲気で、例えば、空气中で加熱して酸化させる方法が利用される。他の方法は、カーボン含有金属材料を陽極酸化させる方法である。不動態厚みは、例えば、定格2.5～3.5Vの電気二重層キャパシタでは、4～5Vの耐圧に対応する皮膜厚みでよい。この場合、弁金属材料は、60Å以上の不動態厚みを備えられる。

【0053】

本発明のキャパシタには、電気二重層キャパシタと電解キャパシタを含むが、何れも、非水系の電解液を使用し、弁金属材料が電解液に接触して使用されるキャパシタである。

【0054】

電気二重層キャパシタにおいては、捲回型のキャパシタが、図7に概要で示されている。捲回型のキャパシタには、可撓性の電気二重層電極が使用され、この電極は、弁金属として薄い弁金属箔とこの箔の両面に接着された活性炭素層とから構成される。箔の表面には、多数の炭素粒子が表面に露出するように固着され、活性炭素層と接触している。

【0055】

一対の電気二重層電極は、セパレータを間に挟んで、捲回されて、非水系の電解液により含浸された状態で、容器内に密封されて、電気二重層型のキャパシタを構成する。電解液には、水を含まない有機溶剤と、このような溶剤に溶けて解離し得る塩が利用される。例えば、プロピレンカーボネートを溶媒にして、電解質としてテトラエチルアンモニウムパークロレイトを添加した溶液が挙げられる。

【0056】

活性炭素層は、活性炭素粉末をペースト状にして弁金属箔上に適用して薄膜に形成されている。このためのペーストは、例えば、活性炭素粉末と、必要により導電性カーボン粉末と、適当なバインダー、例えば、セルロース、フッ素系樹脂などの混合物を水その他の溶剤と共に混練して得られる。塗着されたペースト膜は、その弁金属箔とともに、適当に乾燥され、加熱されて、バインダーを硬化させて、定着されて、電気二重層電極を得る。

【0057】

一対の電気二重層電極は、それぞれリードが接続され、更に、セパレータを電極間に挟んで、捲回されて、コイルを得る。セパレータには、例えば、ガラス織維の織布ないし不織布など、絶縁性で且つ通水性の薄い適当な材料が利用される。

【0058】

電気二重層電極とセパレータとから成るコイルには、電解液が含浸され、有底の金属容器に装入され、開口部がシール材によりシールされる。リードは、シール材を貫通して外部に導出される。

【0059】

上記の電極構造により、図5に示すように、電気二重層キャパシタの電極金属材料1の箔状の金属材料10と活性炭素層（分極性電極）30との界面に存在する薄い絶縁皮膜4が存在しても、電極箔10から露出するカーボン粒子2の表面には酸化被膜ができないので、カーボン粒子によりところどころでカーボン粒子2による電気的導通を保つことができる。その結果、電気二重層キャパシタの等価直列抵抗（ESR）が小さくなり、また、導通箇所が増加することにより、静電容量も大きくなる。

【0060】

ボタン型の電気二重層キャパシタは、図9及び図10に示されるが、本発明の弁金属材料のディスク状シート10には、活性炭素層30が接着層9を介して接合されて、一対の二重層電極3が形成されている。2つの二重層電極3は、絶縁性のセパレータ5を介して対面するように配置され、2つ合わせの金属容器60、61の内部に収容されている。

【0061】

2つの二重層電極3は、それぞれの弁金属材料のシート10が、金属容器の下底部60と上蓋部61との内面側に接合され、下底部と上蓋部は、その周縁部で、絶縁性のリングパッキン69により水密的に互いに接合され、容器内は、非水性の電解液が、二重層電極及び活性炭素層に充足するように充填されている。非水性の電解液は、例えば、上記と同様に、プロピレンカーボネートを溶媒にして、電解質としてテトラエチルアンモニウムパークロレイトが添加された溶液が利用される。

【0062】

このボタン型の電気二重層キャパシタの二重層電極3が、図8に示されているが、活性炭素層30、即ち、分極性電極30には、活性炭素粒子や活性炭素纖維のシートが利用される。

【0063】

例えば、活性炭素層30は、活性炭素粉末と溶媒と適当なバインダによりペースト状に調製され、このペーストから薄膜を形成してこれを乾燥固化することにより、活性炭素粒子を含むシートとされる。

【0064】

活性炭素纖維のシートについては、活性炭素纖維には、例えば、フェノール系樹脂纖維の炭化過程で活性化された纖維などが利用される。活性炭素纖維から布が織られて、シートにされる。

【0065】

二重層電極3は、上記の活性炭粒シート又は、活性炭素纖維シートが、所望形状のシート片に打ち抜き成形され、弁金属材料シートのカーボン含有側に接合されて、組み立てられる。通常は、接合は、導電性を有する有機接着剤9でなされる。

【0066】

導電性接着剤は、化学的に活性炭素纖維などのシートと弁金属材料シートとの両者を強固に接合する。さらに、この接着剤9は、弁金属材料側の炭素粒子と活性炭素側の纖維ないし粒子の一部とを電気的に結合する。弁金属材料側の炭素粒

子2は、接着剤層9を介して、二重層電極3での導電性を確保して、電源としてのキャパシタとしての内部抵抗を低下させる。

【0067】

本発明は、また、陰極に弁金属材料のシートを利用した非水系電解キャパシタが含まれる。電解キャパシタは、陽極として、表面に絶縁性の非常に薄い高誘電体層を備えた弁金属シートを利用し、陰極として、表面にカーボン粒子を含有した弁金属シートを利用する。陽極と陰極の両シートは、対面しながら捲回または集積されて、容器中に収容され、容器内の電解液に浸漬されている。

【0068】

この電解キャパシタの電解液が、例えば、エチレングリコール系の溶剤に適当な無機塩ないし有機塩を加えて調整されるが、電解液中に少量の水が存在しても、弁金属材料の金属性表面が酸化されるだけで、炭素粒子は電解液と接触して導通を確保することができる。従って、長期使用によっても電解キャパシタの容量が低下したり内部抵抗が増加する可能性は極めて少なくなる。

【0069】

【実施例】

【実施例1】

弁金属として、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 、フォアー9級の高純度アルミニウムのエッチド箔が使用された。カーボンペーストとして、平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のアセチレンブラック、エタノール、水を、 $1:2:20$ の重量比に混合して用いた。アルミニウムのエッチド箔をこのペーストに10秒間浸し、アルミニウムのエッチド箔上にカーボンの皮膜を形成した。その後空气中で30分間風乾した後、圧延ローラによって箔表面鉛直の方向に 100 kg/cm の線圧力を加えることによってカーボン埋込み金属箔が得られた。

【0070】

【実施例2】

弁金属として、同様に、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 、フォアー9級の高純度アルミニウムのエッチド箔が使用された。カーボンペーストとして、平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のフェノール樹脂系活性炭粉末、エタノール、水を、 $1:2:20$ の重量比に混合して用い

た。アルミニウムのエッチド箔をこのペーストに10秒間浸し、アルミニウムのエッチド箔上にカーボンの皮膜を形成した。その後空气中で30分間風乾した後、圧延ローラによって箔表面鉛直の方向に100kg/cmの線圧力を加えることによってカーボン埋込み金属箔が得られた。

【0071】

【実施例3】

カーボン埋込み金属箔は実施例1と同様にして得られた。次に、硝酸系のエッティング液中で電解的エッティングされて、表面にカーボン粒子が露出され、次いで、大気中で400°C、2分間の酸化処理が成された。

【0072】

【実施例4】

カーボン埋込み金属箔は実施例2と同様にして得られた。次に、プラスト処理がされて、表面にカーボン粒子が露出され、次いで、大気中で400°C、2分間の酸化処理がされた。

【0073】

これらの実施例1～4の電極用のカーボン埋め込み金属箔は、電気二重層キャパシタの組み立て提供された。二重層電極を形成するために、カーボン埋め込み金属箔には、活性炭素含有ペーストが塗着された。ペーストは、粒径5μmのフェノール樹脂系の活性炭粉末、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩($C_6H_9O_5CH_2CO_2NH_4$)_n及びアセチレンブラックを10:1.2:2の重量比に混合した混合粉末から、この混合粉末に対して重量比で3倍量のメタノールと5倍量の水とを加えて混練することによって、調製された。電極金属材料の箔がこのペーストに15秒間浸されて、金属箔1上にペーストの皮膜を形成した。その後、空气中100°Cで1時間乾燥されて、活性炭素層(分極性電極)が形成されて、次いで、25mm×400mmの寸法に2枚に切断して二重層電極を1組得た。

【0074】

続いて、二重層電極にアルミニウムリード6が取り付けられ、2枚の二重層電極が、セパレータ5を介して対面するように配置し、次いで、捲回されて、コイ

ルを得た。コイルは、プロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムバーコロレイトを0.5 mol/l添加した電解液に浸漬され、真空引きすることにより、電解液が二重層電極3及びセバレータ5に含浸された。その後、アルミニウムケース7に挿入し、パッキンを用いて封口し、電気二重層キャパシタが得られた。

【0075】

【比較例1】

電極金属材料の箔は、カーボン粒子を含有しないで、厚さ20μm、フォアー9級の高純度アルミニウムのエッチド箔が使用された。

【0076】

【比較例2】

電極金属材料の箔は、比較例1と同様の物を、大気中で400°C、2分間の酸化処理を行って用いた。

【0077】

上記比較例1、2のそれぞれの箔を用い、実施例と同様にして、電気二重層キャパシタとした。

【0078】

これら実施例及び比較例のキャパシタが、2.5V定電圧で充電1時間充電された。次いで、キャパシタは、100mA定電流で放電され、静電容量Cおよび等価直列抵抗E_{SR}を測定した（1次測定）。さらに、キャパシタは、75°C恒温槽中で2.8V定電圧で充電された状態で、3000時間保持されたあと、100mA定電流で放電され、同様にして静電容量Cと等価直列抵抗E_{SR}が測定された（2次測定）。その結果を（表1）に示した。

【0079】

【表1】

	静電容量 (F)	$\Delta C (\%)$	E S R (m Ω)	$\Delta R (\%)$
実施例 1	42	-2.5	36	2.9
実施例 2	40	-3.0	38	3.5
実施例 3	48	-1.2	30	1.9
実施例 4	45	-1.6	32	2.2
比較例 1	25	-17.0	75	16.5
比較例 2	12	-10.0	93	8.2

【0080】

(表1) 中の ΔC とE S Rとは、1次測定時の静電容量Cと等価直列抵抗E S Rに対する上記条件下での3000時間後のCとE S Rの変化率をそれぞれ示している。

【0081】

(表1) から明らかなように、実施例のカーボン含有弁金属材料を用いた電気二重層キャパシタは、比較例のものより静電容量が大きく、E S Rが小さくなることが理解される。これは、カーボンを加えた電極箔を用いることにより、電極箔表面にカーボンが露出し、電極箔と活性炭素層（分極性電極）との間の界面に導通を保つことが可能になるためである。さらに、この表からは、カーボン含有弁金属材料の表面に、エッティングまたはブロスティング処理を施して粗面化すること、特に、酸化処理をして不動態化することにより、静電容量とE S Rの時間的安定性が高くなることが見出される。

【0082】

【発明の効果】

本発明の製造方法にて得られた電極金属材料は、非水系電解液に接触するキャ

パシタの電極構造に使用されるものであり、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含むので、電極金属材料が接合される活性炭素などの炭素電極部材ないしは電解液との電気的接続が確保され、安定したキャパシタの電極構造を提供することができる。この電極金属材料は、電解液中の水分の存在化で使用されても、電極機能の劣化が生じない。

【0083】

さらに、本発明の電極金属材料の製造方法によれば、該カーボン粒が弁金属材料の表面上に露出するように表面内に固結することができ、電気的接続と共に、電極部材との接着の強化をも図ることができる。

【0084】

また、本発明の電極金属材料の製造方法によれば、弁金属材料の該表面は不動態皮膜により被覆されておれば、特に、長期安定的に、電極部材や電解液に対する大きな導電性が確保できる。

【0085】

本発明の製造方法にて得られた電極金属材料は、活性炭素層が被着形成され、電気二重層キャパシタの二重層電極として利用でき、低内部抵抗で、且つ大きな静電容量を発現することができる。

【0086】

また本発明の電極金属材料は、非水系電解液に接触して、電解キャパシタの陰極として利用され、長期にわたって安定した導電性を有する陰極を構成でき、その電解キャパシタは低内部抵抗で、且つ大きな静電容量を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による、カーボン粒子を弁金属シート表面に固着させたカーボン含有弁金属材料の一例を示す模式的断面図

【図2】

本発明によるカーボン含有弁金属材料の他の例を示す模式的断面図

【図3】

本発明によるカーボン含有弁金属材料の他の例を示す模式的断面図

【図4】

本発明により、弁金属シートの両面にカーボン粒子を固着させたカーボン含有弁金属材料の例を示す模式的断面図

【図5】

本発明によるカーボン含有弁金属材料を利用した電気二重層キャパシタに使用される二重層電極の模式的な部分断面図

【図6】

従来の電気二重層キャパシタに使用された二重層電極の模式的な部分断面図

【図7】

捲回型電気二重層キャパシタの模式的な部分切欠き斜視図

【図8】

本発明による、カーボン含有弁金属材料を利用したボタン型電気二重層キャパシタに使用される二重層電極の模式的な部分断面図

【図9】

ボタン型捲回型電気二重層キャパシタの模式的な断面図

【図10】

ボタン型捲回型電気二重層キャパシタの模式的な部分切欠き斜視図

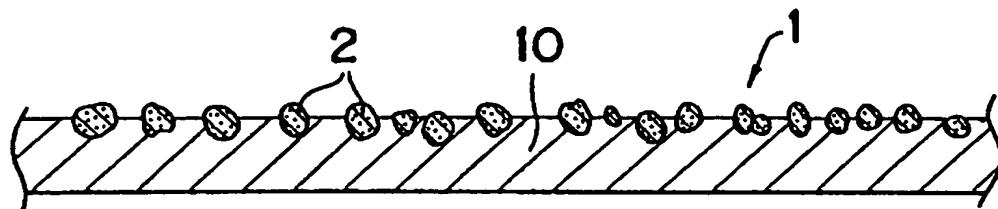
【符号の説明】

- 1 カーボン固定電極材料
- 2 カーボン粒子
- 3 二重層電極
- 4 酸化皮膜
- 5 セパレータ
- 6 リード
- 7 開口部
- 8 シーリング材
- 9 接着層
- 10 弁金属材料

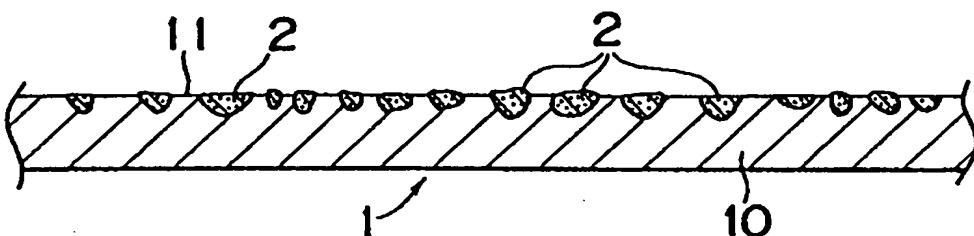
- 11 金属性表面
- 30 活性炭素層
- 60 下底部
- 61 上蓋部
- 69 リングパッキン
- 70 ケース

【書類名】 図面

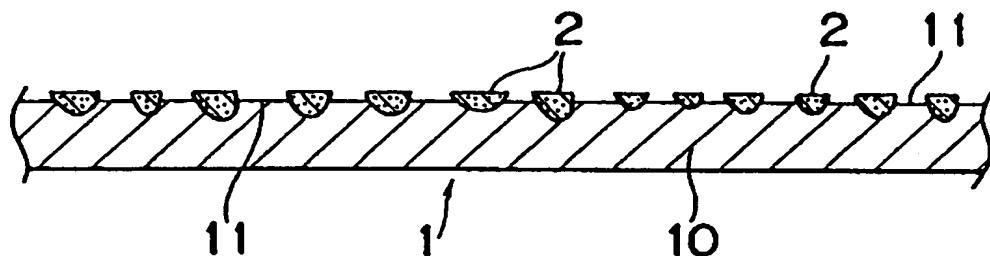
【図1】



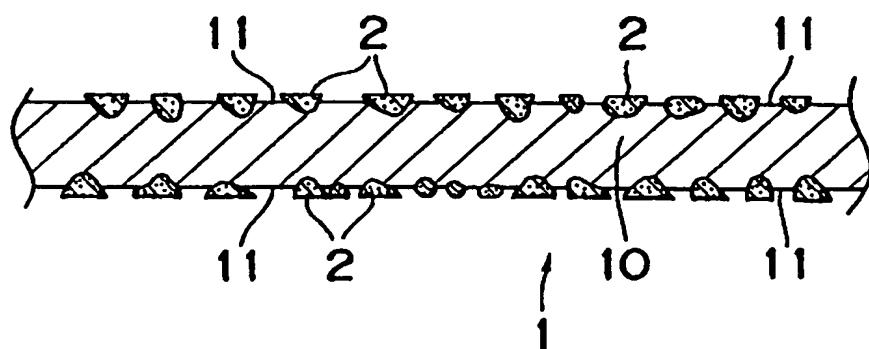
【図2】



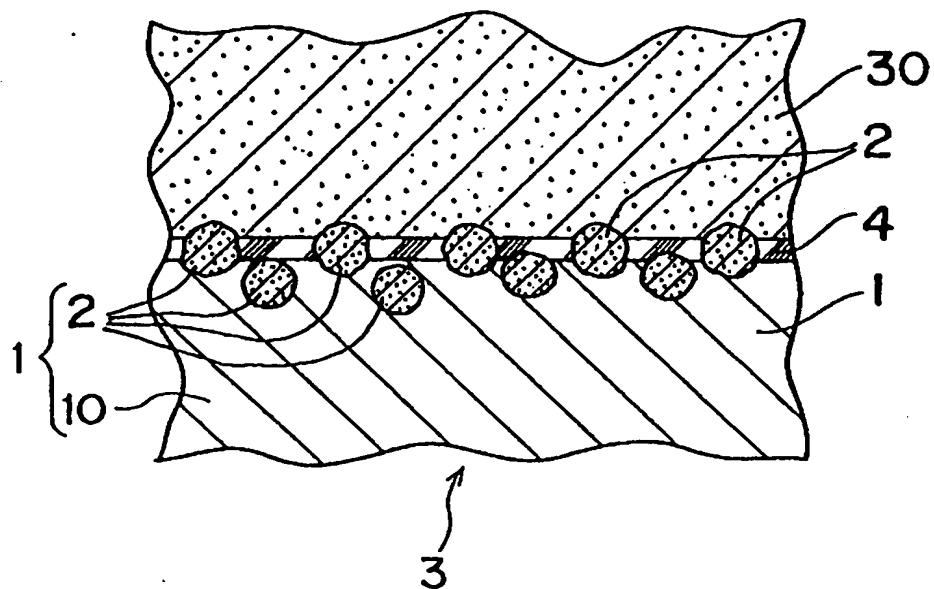
【図3】



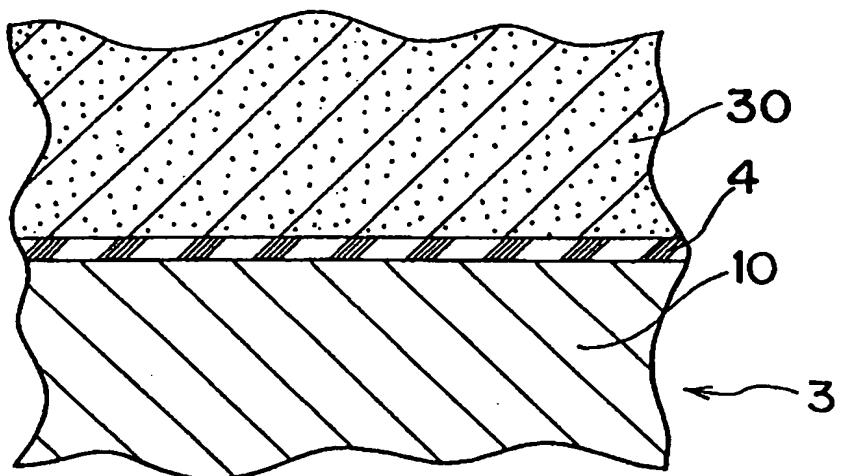
【図4】



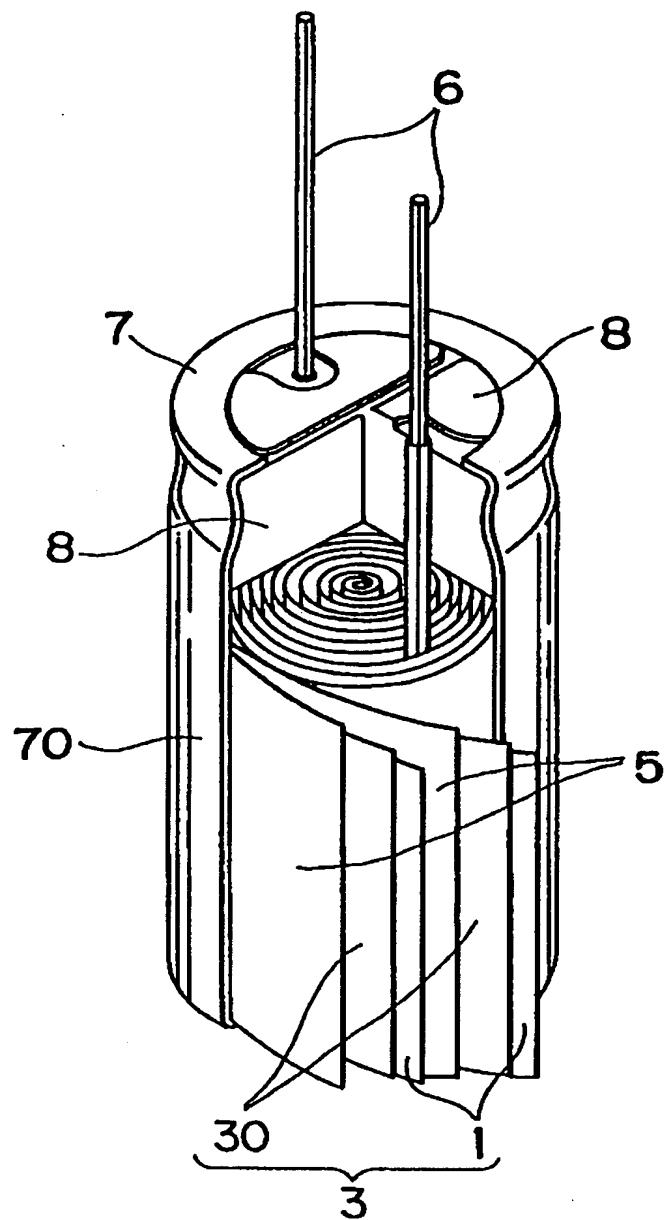
【図5】



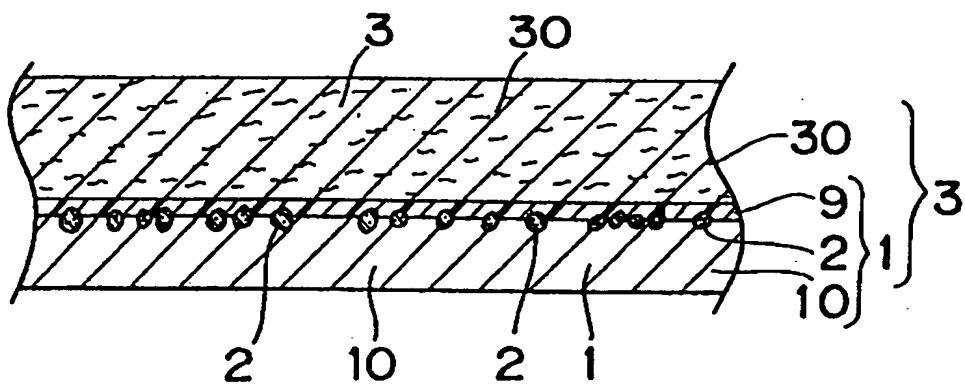
【図6】



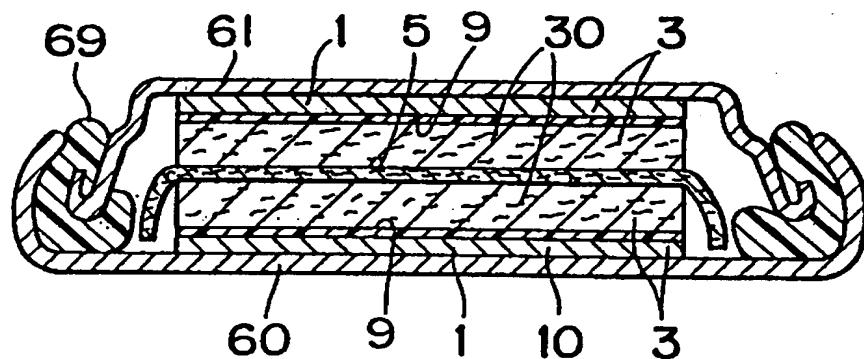
【図7】



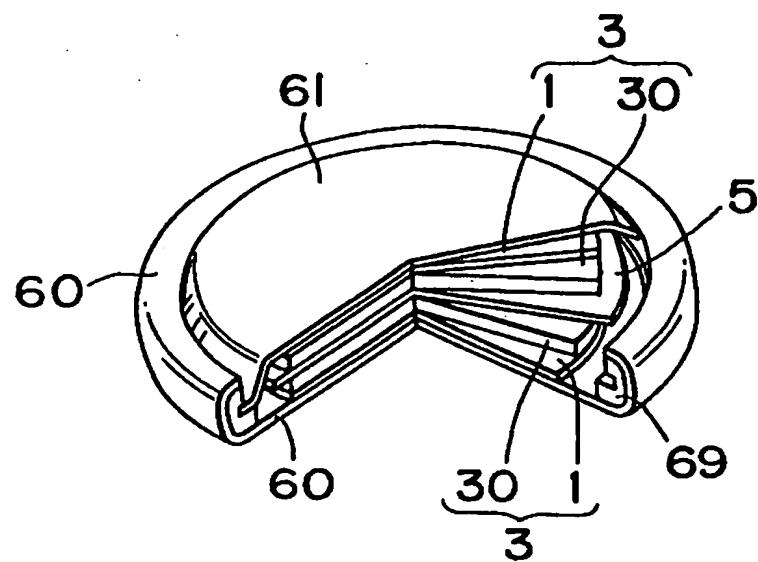
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池やキャパシタなど、電解液と接触的に使用される電極金属材料と、これを利用するキャパシタに関して、その内部抵抗を小さくし得る電極金属材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 電極金属材料は、弁金属10とこの表面内に含まれる多数のカーボン粒2とから構成され、さらに、該カーボン粒が弁金属材料の表面上に露出するように表面内に固結される。電極金属材料は、活性炭層が被着形成されて、電気二重層キャパシタの二重層電極に利用され、表面に含まれる炭素粒子が、活性炭層と弁金属電極との導通を補償するので、弁金属の表面酸化によっても、電極の内部抵抗は増加せず、静電容量も保持される。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社